



TITLE:

遷移金属カルコゲナイドへのリチウムのインターカレーションを利用したバッテリー(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度))

AUTHOR(S):

大貫, 惇睦; 稲田, ルミ子; 田沼, 静一; 山中, 昭司; 上村, 洸

CITATION:

大貫, 惇睦 ...[et al]. 遷移金属カルコゲナイドへのリチウムのインターカレーションを利用したバッテリー(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度)). 物性研究 1982, 38(3): A86-A89

ISSUE DATE:

1982-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90657>

RIGHT:

# 遷移金属カルコゲナイドへのリチウムインターカレーションを利用した バッテリー

筑波大学・物質工学系<sup>A</sup>, 東京大学・物性研究所<sup>B</sup>, 広島大学・工学部<sup>C</sup>, 東京大学・理  
学部<sup>D</sup>

大貫博睦<sup>A</sup>, 稲田ルミ子<sup>B</sup>, 田沼静一<sup>B</sup>, 山中昭司<sup>C</sup>, 上村洗<sup>D</sup>

層状構造を有する遷移金属<sup>9</sup>カルコゲナイド(TX<sub>2</sub>)のうちZrSe<sub>2</sub>を正極材料とするリ  
チウム・バッテリーは, ファンテ<sup>9</sup>ワールス・ギヤッ<sup>9</sup>へのリチウムインターカレーシ  
ョンが放電過程, ディインターカレーションが充電過程に対応する。今までの研究で明ら  
かにしたこの正極材料の特性をまとめると, (1)約5種類ぐらりの電解液の中で過塩素酸リ  
チウムをテトラヒドロフラン(THF)とジメトキシエタン(DME)の1対1混合溶液に溶  
かした液(2モル濃度)が最適であった。(2)Li<sup>+</sup>は八面体配位(ZrSe<sub>2</sub>の単位胞当り1個  
存在する)をとってZrSe<sub>2</sub>にインターカレートするが, セルの温度を約50°~60°に上げろ  
と, 放電過程でZrSe<sub>2</sub>の単位胞に約2.3個インターカレートする。八面体配位以外に四  
面体配位(単位胞当り2個存在する)をもつとも思われる。(3)単位胞に1個リチウムがイ  
ンターカレートする放電過程の平衡電位は2.25V(240W・h/kg), 1mA(1.3mA/  
cm<sup>2</sup>)の定電流下で1.86V(200W・h/kg)である。(4)リチウムインターカレーシ  
ョンに伴う結晶破壊はなく, 可逆的である。現在160回充・放電が1mAの定電流  
下で可能である。(5)最大の電流(密度)は5mA(7.2mA/cm<sup>2</sup>)である。

一方, 針状構造を有する遷移金属トリカルコゲナイド(TX<sub>3</sub>)は常温でリチウムがTX<sub>3</sub>  
の単位胞当り約3個インターカレートできるため, エネルギー密度はTX<sub>2</sub>に比べて約2倍  
大きくなる。しかし, インターカレーションに伴う結晶破壊が著しく, 3Liの可逆性  
は極めて悪い。以下に結晶破壊と可逆性という観点からTX<sub>3</sub>(TiS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub>, HfSe<sub>3</sub>,  
NbS<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub>, TaS<sub>3</sub>, TaSe<sub>3</sub>)正極材料の特性を調査した結果を報告する。

## (1) 結晶構造

TX<sub>3</sub>のほとんどは単純単  
斜晶系であり, 正極材料と  
なるTX<sub>3</sub>単結晶の格子定数,  
室温での電気抵抗などを第  
1表に示す。IVb-TX<sub>3</sub>は  
T<sup>4+</sup>X<sup>2-</sup>(X-S)<sup>2-</sup>と表現  
され, およそ半導体(絶縁  
体)である。つまり第1図  
に示すように, カルコゲン  
が作る二等辺三角形の2個

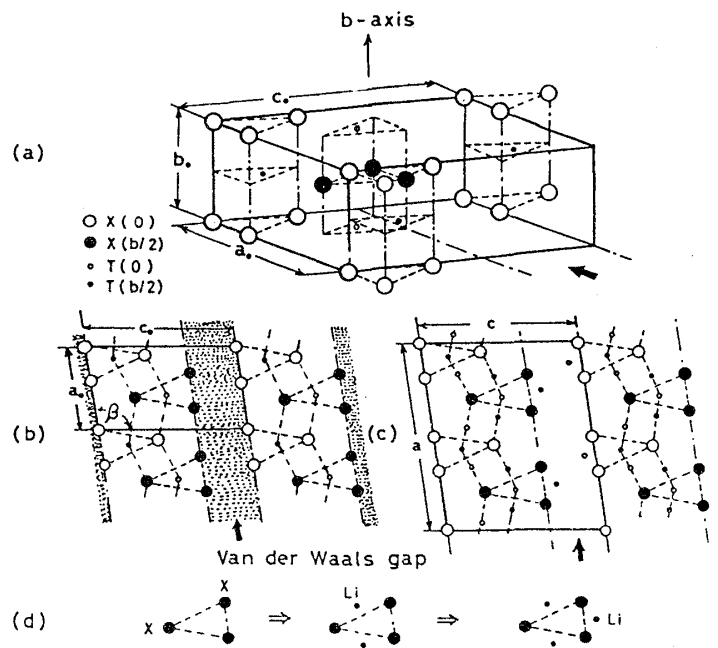
Sample	Crystal Structure	Lattice Parameter			$\beta(^{\circ})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$ (Ionic energy, eV)
		a(Å)	b(Å)	c(Å)		
IVb-TiS <sub>3</sub>	Monoclinic	4.940	3.404	8.826	97.3	10 <sup>1</sup> (0.07)
ZrS <sub>3</sub>	Monoclinic	4.990	3.633	8.988	97.3	10 <sup>3</sup> (0.2-0.3)
ZrSe <sub>3</sub>	Monoclinic	5.409	3.746	9.439	97.5	5x10 <sup>2</sup> (0.2-0.45)
HfSe <sub>3</sub>	Monoclinic	5.389	3.722	9.405	97.8	5x10 <sup>2</sup> (0.58)
Vb-NbS <sub>3</sub>	Triclinic	4.949	6.684	9.148	97.2 $\alpha=\gamma=90$	10 <sup>2</sup> (0.46)
NbSe <sub>3</sub>	Monoclinic	15.635	3.474	9.986	109.3	10 <sup>3</sup>
TaS <sub>3</sub>	Orthorhombic	36.730	15.173	3.354		5x10 <sup>4</sup>
TaSe <sub>3</sub>	Monoclinic	10.384	3.500	9.790	106.3	10 <sup>3</sup>

第1表 TX<sub>3</sub>の格子定数と室温での電気抵抗

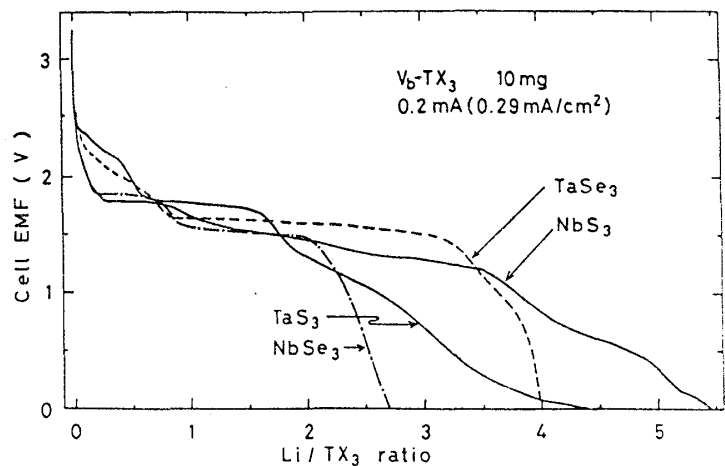
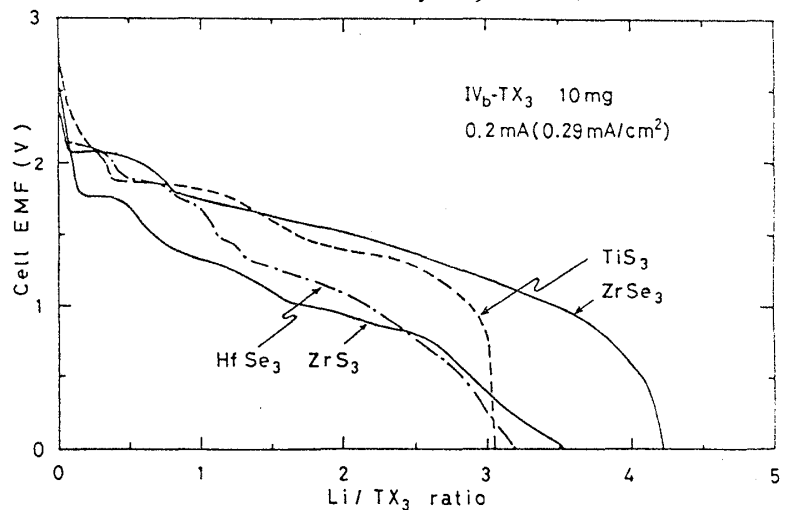
は  $(S-S)^{2-}$ ,  $(Se-Se)^{2-}$  となり, 他の1個は隣りのチェーンが  $b/2$  だけずれてゐるために隣りの遷移金属Tと結合する。  
 $X-X$  結合が向合う間隙がファンデアラールス・ギャップであり  $a-b$  面内にある。  
 $b$  軸方向の遷移金属同志の距離はチェーン間の距離より短かいため,  $b$  軸方向に結合力が強く, 従つて優先的に  $b$  軸方向に結晶成長し針状結晶となる。

同じ単斜晶系である  $V_6$  族の金属である  $NbSe_3$  や  $TaSe_3$  は単純な  $Se-Se$  結合はなく, チェイニング配列も複雑でファンデアラールス・ギャップもそれほど明瞭ではない。

$TX_3$  を1ルマル・ブーケルリ4ウ4溶液と反応させることにより, 114ウ4をインターカレーションさせると, 第1図(c)と(d)に示すごとく, 2個のLiはカルコゲンを作る=等辺三角形の等辺に, 他の一辺(ファンデアラールス・ギャップ)に1個のLiが配位する。この  $Li_3TX_3$  の結晶構造を Chianelli と Dienes は提唱している。これは, (1)  $IV_6-Li_3TX_3$  の  $a$  軸方向の格子定数が約10%,  $c$  軸方向が約2%増大し,  $b$  軸方向は不変である。(2) 遠赤外吸収の実験から  $560\text{ cm}^{-1}$  の  $S-S$  結合の振動を示す吸収ピークが消滅し,  $425\text{ cm}^{-1}$  の  $Li-S$  と  $22\text{ cm}^{-1}$  の  $Ti-S$  吸収ピークが出現する。(3) インターカレートするLi量の分析から, 約1時間で2個のLiがインターカレートし, 3個目のLiがインターカレートするまで約6時間かかる。この実験結果に基づいてゐる。



第1図  $IV_6-TX_3$  と  $Li_3TX_3$  の結晶構造



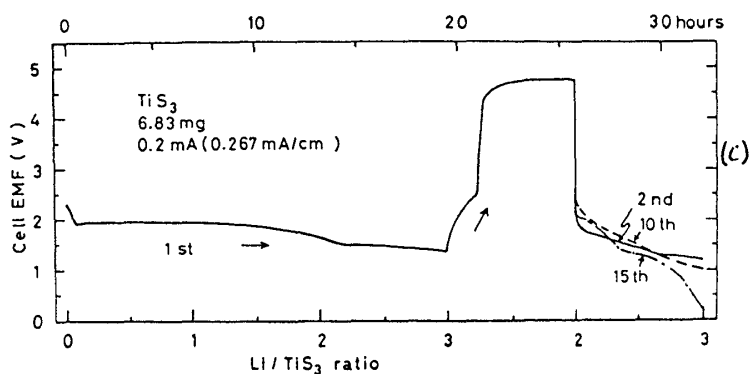
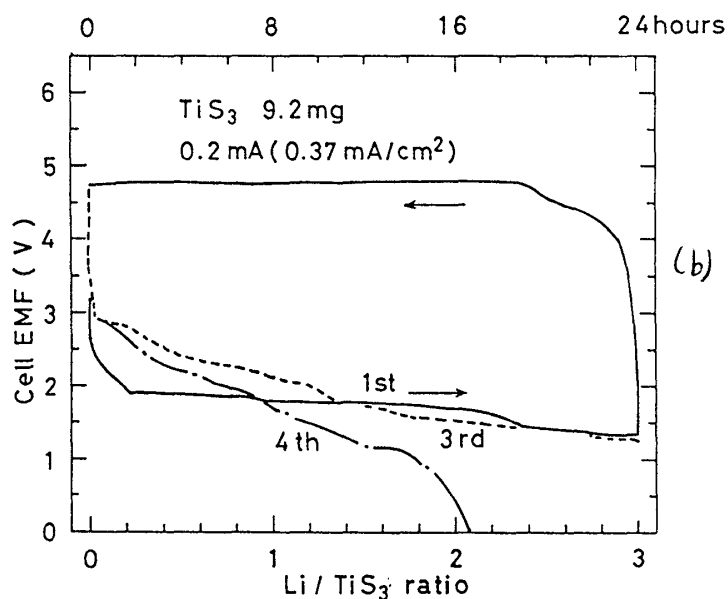
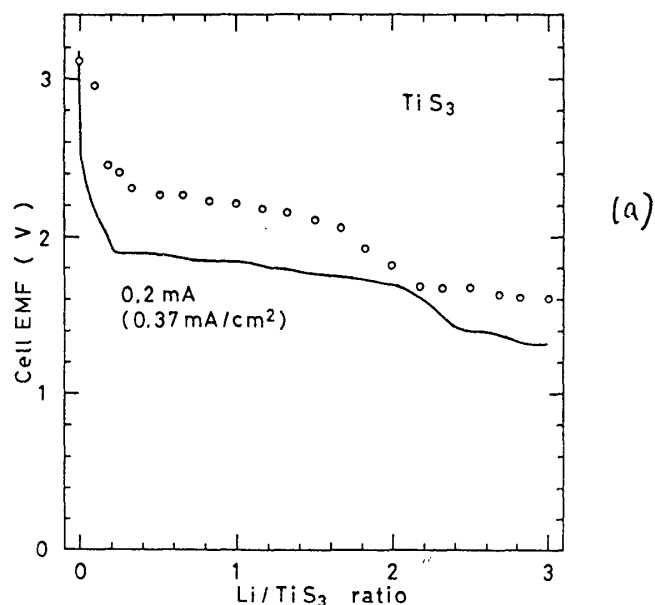
第2図  $Li/TX_3$  セルの放電過程

(1)  $\eta$  =  $\gamma$  は例として  $\text{ZrSe}_3$  の電気抵抗  $\rho = 5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  は約 1 時間で  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  になり,  $\gamma$  の後約 3~4 時間で一定値 ( $\rho \approx 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) となるという筆者らの実験結果から推察される。しかし  $\gamma$  反応は  $\text{ZrSe}_2$  の 100 時間以上で電気抵抗が一定値になるという実験結果と比較すると, 極めて速い反応である。このため, すべての  $\text{TX}_3$  結晶は  $b$ - $c$  面に沿って縦割れする。特に  $\text{TaSe}_3$  において著しい。

## (2) バッテリー特性

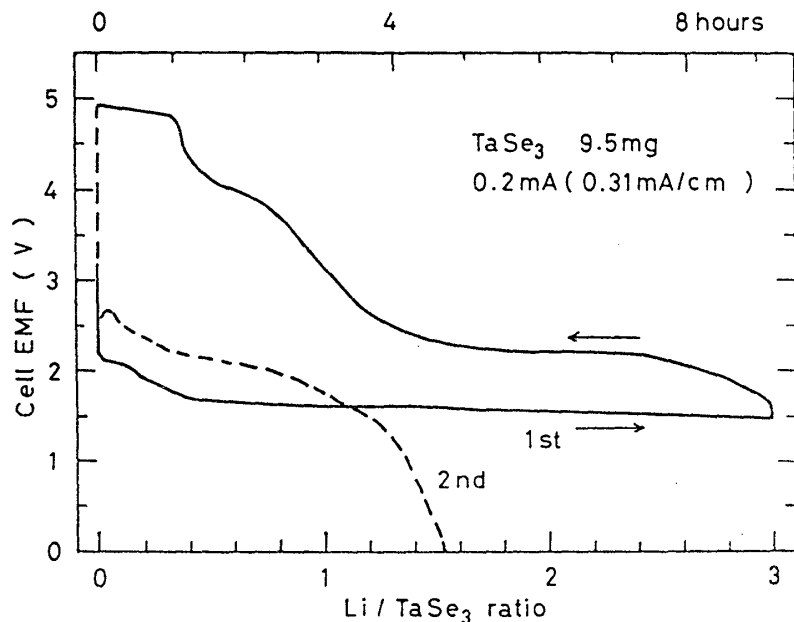
$\text{TX}_3$  を正極材料としたリチウム電池の放電特性を第 2 図に示す。すべての材料で  $\text{TX}_3$  の単位胞当たり 3 個以上  $\text{Li}$  がインターカレートできる。この中で  $\text{TaSe}_3$  は 4  $\text{Li}$  までインターカレートし, しかも 3  $\text{Li}$  まで電池の電圧は一定で 1.6 V である。  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{ZrS}_3$ ,  $\text{ZrSe}_3$ ,  $\text{HfSe}_3$ ,  $\text{NbS}_3$ ,  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{TaS}_3$ ,  $\text{TaSe}_3$  の 3  $\text{Li}$  までの平均電圧 (エネルギー密度) はそれぞれ 1.7 V (840  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.2 V (450  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.7 V (390  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.3 V (240  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.6 V (610  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.5 V (340  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.6 V (430  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ), 1.7 V (310  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ) であり, 高エネルギー密度バッテリー材料であることが分る。

次に  $\text{TiS}_3$  のバッテリー特性を第 3 図に示す。(a) 図の白丸は平衡電位であり, 実線は 0.2 mA の定電流下での放電電圧である。横軸の  $\text{Li}/\text{TiS}_3$  比が 2 付近で電圧がステップ状に減少している。つまりカルコゲンが作る等価三角形の等辺に 2  $\text{Li}$  が配位し, ファニデルワールス・ギャップに 1  $\text{Li}$  が配位するというモデルの実験的証拠を示している。(b) 図は 3  $\text{Li}$  の可逆性を確かめた



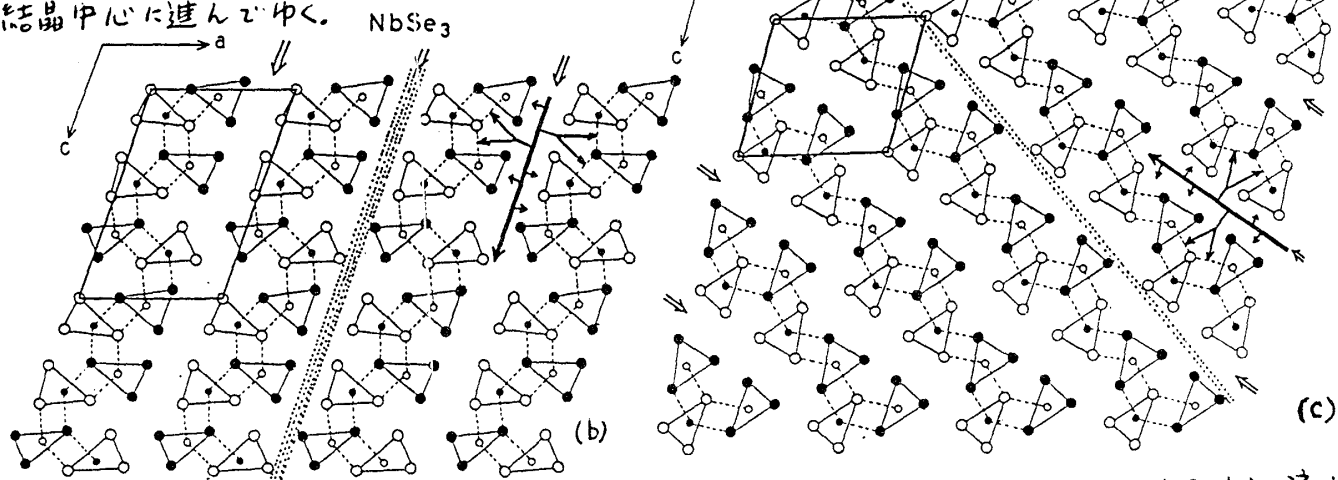
第 3 図  $\text{Li}/\text{TiS}_3$  セルのバッテリー特性

実験結果であるが、かろうじてあり、その充・放電の回数は3回である。 $ZrSe_3$ では2回であった。よってファンデルワールス・ギャップの1Liの可逆性を調査するために、最初放電により3Liインターカレートさせ、次に充電で1Liを結晶からデインターカレートさせ、この1Liに関して充・放電を繰り返すと15回まで可能であった。ファンデルワールス・ギャップのLiは完全に可逆性があると言えよう。



第4図 Li/TaSe<sub>3</sub>セルの充・放電過程

ところが、TaSe<sub>3</sub>の場合は第4図に示すごとく、3Liの可逆性は全くなく、1Liのみである。この原因は結晶構造にある。第5図(c)に示すごとく、TaSe<sub>3</sub>の場合チエインの配位が複雑でファンデルワールス・ギャップ(⇒)は明瞭でない。そのため矢印(→)で示すごとくLiがインターカレートすると、チエインに衝突するようになる。Liはカルコゲンと遷移金属との結合を断ち切ると同時に、この衝突が結晶をマクロなスケールで破壊する引き金となり、Liは結晶を破壊しながらジグザグと結晶中心に進んでゆく。



第5図 単斜晶系である(a)IVb-TX<sub>3</sub>, (b)NbSe<sub>3</sub>, (c)TaSe<sub>3</sub>結晶をインターカレートするLiの流れ